

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-069023

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.Cl. G03C 1/498
G03C 1/76

(21)Application number : 09-160455

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.1997

(72)Inventor : HATAKEYAMA AKIRA

(30)Priority

Priority number : 08177494 Priority date : 18.06.1996 Priority country : JP

(54) HEAT-DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-developable photosensitive material low in fog even after storage in an atmosphere high in humidity and free from sticking to each other and not using an organic solvent toxic to the environment and human bodies and high in cost and coatable with a backing layer.

SOLUTION: This heat-developable photosensitive material has at least one photosensitive layer containing (i) photosensitive silver halide, (ii) a non-photosensitive silver, and (iii) a reducing agent for this silver salt on a support, and forming an image by heat development, and this photosensitive material has on the side of the support reverse to the photosensitive layer a non-photosensitive layer formed by coating with a coating liquid containing (a) a polymer latex in an amount of ≥ 50 weight% of a total binder and (b) water in an amount of ≥ 30 weight% of the total solvents, and drying the coating material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-69023

(43)公開日 平成10年(1998)3月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/498			G 0 3 C 1/498	
1/76	3 5 1		1/76	3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 20 頁)

(21)出願番号 特願平9-160455

(22)出願日 平成9年(1997)6月3日

(31)優先権主張番号 特願平8-177494

(32)優先日 平8(1996)6月18日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 畠山 晶

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

(54)【発明の名称】 熱現像感光材料

(57)【要約】

【課題】 高湿雰囲気下で保存してもカブリが低く、かつ感材同士のくっつきがなく、しかも環境、人体に有害でコスト上不利な有機溶剤を使用しないバック層の塗設が可能となる熱現像感光材料を提供することである。

【解決手段】 支持体上に少なくとも1層の感光層を有し、i) 感光性ハロゲン化銀、ii) 非感光性銀塩、およびiii) この非感光性銀塩の還元剤を有し、熱現像により画像を形成する熱現像感光材料において、前記感光層を設けた前記支持体の反対側の面に、a) 全バインダーの50重量%以上としてポリマーラテックスを用い、b) 水を溶媒の30重量%以上含み、前記バインダーが分散した塗布液を塗布後、乾燥して形成された非感光層を有する熱現像感光材料とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に少なくとも 1 層の感光層を有し、

- i) 感光性ハロゲン化銀、
- ii) 非感光性銀塩、および
- iii) この非感光性銀塩の還元剤を含有し、熱現像により画像を形成する熱現像感光材料において、前記感光層を設けた前記支持体の反対側の面に、

a) 全バインダーの 50 重量%以上としてポリマーラテックスを用い、

b) 水を溶媒の 30 重量%以上含み、前記バインダーが分散した塗布液を塗布後、乾燥して形成された非感光層を有することを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 2】 前記ポリマーラテックスのポリマーの 25℃60%RH での平衡含水率が 2wt% 以下である請求項 1 の熱現像感光材料。

【請求項 3】 前記非感光性銀塩が有機銀塩である請求項 1 または 2 の熱現像感光材料。

【請求項 4】 前記非感光性銀塩が炭素数 10 以上の脂肪族カルボン酸の銀塩である請求項 1～3 のいずれかの熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱現像により画像を形成する熱現像感光材料（以下「感材」ともいう）に関するもので、さらに詳しくはバック面の非感光層、すなわちバック層が有害な有機溶剤を使用せず、低コストで塗設できる熱現像感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】支持体上に感光層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料は、数多く知られている。それらの中でも、環境保全や画像形成手段が簡易化できるシステムとして、熱現像により、画像を形成する技術が挙げられる。

【0003】熱現像により画像を形成する方法は、例えば米国特許第 3152904 号、同 3457075 号、および D. モーガン (Morgan) と B. シェリー (Shely) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 2 頁、1969 年) に記載されている。このような感光材料は、還元可能な非感光性の銀源（例えば有機銀塩）、触媒活性量の光触媒（例えばハロゲン化銀）、および銀の還元剤を通常（有機）バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。感光材料は常温で安定であるが、露光後高温（例えば、80℃以上）に加熱した場合に、還元可能な銀源（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を

生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0004】熱現像感光材料において、水溶媒の塗布液を塗布した後乾燥してバック層（以降「水系バック層」ともいう）を形成することは公知であり、例えば特開平 2-254443 号公報にはゼラチンをバインダーとする例が記載されており、特開昭 51-129220 号公報にはポリビニルアルコールをバインダーとする例が記載されている。

【0005】水系バック層は有機溶媒の塗布液を塗布した後に乾燥して形成したバック層（以降「溶剤系バック層」ともいう）に比べて有機溶剤の環境、人体への悪影響がなく、また有機溶剤の回収などがない分、コスト上も有利であるというすぐれた特徴を持っている。

【0006】しかしながら、これらのバック層を設けた感材は高温雰囲気下で保存された時にカブリが大きかったり、感材同士がくっついてしまう「くっつき現象」が発生するという欠点があった。

【0007】したがって、このような欠点がなく、環境、人体への悪影響がなく、コスト上も有利な感材におけるバック層の技術が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高温雰囲気下で保存してもカブリが低く、かつ感材同士のくっつきがなく、しかも環境、人体に有害でコスト上不利な有機溶剤を使用しないバック面の非感光層、すなわちバック層の塗設が可能となる熱現像感光材料を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題は、下記（1）～（4）の特定事項によって達成される。

（1） 支持体上に少なくとも 1 層の感光層を有し、

- i) 感光性ハロゲン化銀、
- ii) 非感光性銀塩、および
- iii) この非感光性銀塩の還元剤を含有し、熱現像により画像を形成する熱現像感光材料において、前記感光層を設けた前記支持体の反対側の面に、

a) 全バインダーの 50 重量%以上としてポリマーラテックスを用い、

b) 水を溶媒の 30 重量%以上含み、前記バインダーが分散した塗布液を塗布後、乾燥して形成された非感光層を有することを特徴とする熱現像感光材料。

（2） 前記ポリマーラテックスのポリマーの 25℃60%RH での平衡含水率が 2wt% 以下である上記（1）の熱現像感光材料。

（3） 前記非感光性銀塩が有機銀塩である上記（1）または（2）の熱現像感光材料。

（4） 前記非感光性銀塩が炭素数 10 以上の脂肪族力

ルボン酸の銀塩である上記(1)～(3)のいずれかの熱現像感光材料。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の熱現像感光材料において、感光層と反対側の支持体バック面に形成された非感光層、すなわちバック層はポリマーラテックスを全バインダーの50重量%以上用い、水を溶媒(分散媒)の30重量%以上含み、上記バインダーが分散した塗布液を塗布した後、乾燥して塗設されたものである。

【0011】なお、本発明のポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1～50000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限はなく、広い粒径分布をもつものでも単分散の粒径分布をもつものでもよい。

【0012】本発明のポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

【0013】本発明のポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30℃～90℃、より好ましくは0℃～70℃程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常有機溶剤)で、例えば前述の「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。

【0014】本発明のポリマーラテックスに用いられるポリマー種としては、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。

【0015】本発明に用いられるポリマーラテックスのポリマーは25℃60%RHでの平衡含水率が2wt%以下、好ましくは0.1～2.0wt%、より好ましくは0.2～1.0wt%のものであることが好ましい。

【0016】本発明でいう平衡含水率はバインダーに使用するポリマーが25℃60%RHで含水率が平衡に達したときの含水率(重量%)であり、平衡含水率の定義と測定法については、例えば「高分子工学講座14、高分子材料試験法(高分子学会編、地人書館)」などを参

考にすることができ、詳しくは以下の方法で測定できる。

【0017】厚さ5μmのポリマー膜を25℃60%RHの雰囲気下で48時間調湿してその後重量(W₁g)を測定する。この後、このポリマー膜を25℃の絶乾状態で48時間調湿して重量(W₂g)を測定する。このとき平衡含水率は以下の式で求められる。

$$\text{【0018】平衡含水率} = \{ (W_1 - W_2) / W_2 \} \times 100 \quad (\%)$$

【0019】このようなポリマーラテックスを所定量用いることによって、高湿雰囲気下での保存によるカブリの発生を抑制することができ、感材同士のくっつきやくっつきによる感材の表面変化を防止することができる。これに対し、ポリマーラテックスを所定量用いないとカブリが上昇し、感材同士がくっつきやすくなる。

【0020】ポリマーラテックスを構成するポリマーとしては単一のモノマーが重合している単独重合体であっても、2種以上のモノマーが重合したいわゆる共重合体であってもよい。また、このようなポリマーは直鎖状でも枝分れしたものでも、架橋したものでもよく、共重合体であるときは統計、ランダム、交互、周期、ブロックなどのいずれであってもよい。

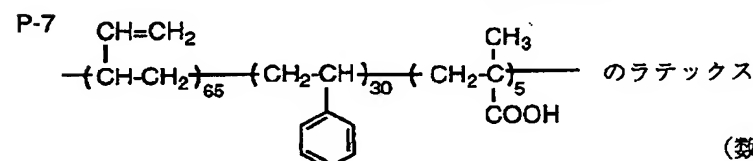
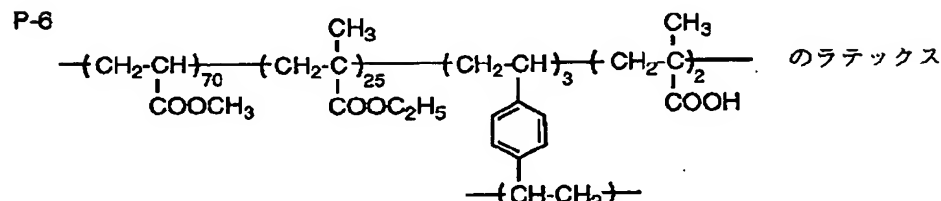
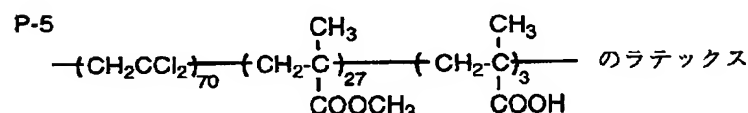
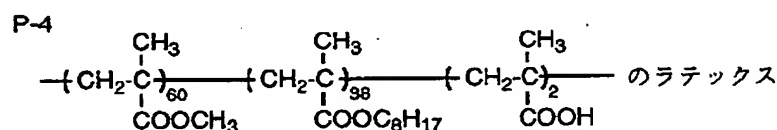
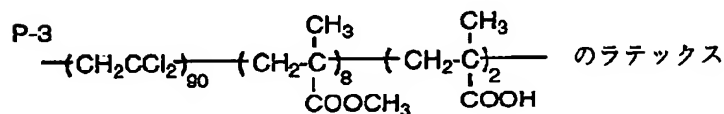
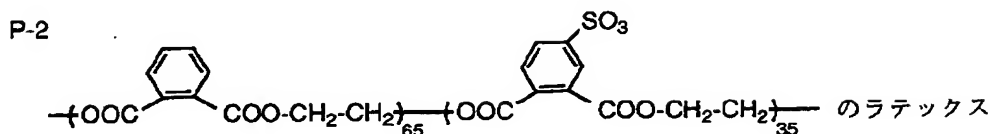
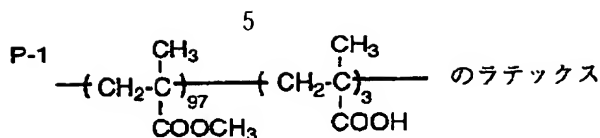
【0021】ポリマーの好ましい分子量範囲は重量平均分子量M_wで3000～500000、より好ましくは10000～200000である。数平均分子量M_nで5000～1000000、好ましくは10000～100000程度である。分子量が小さすぎるものは力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が不十分となりやすい。

【0022】本発明の熱現像感光材料の支持体バック面の非感光層(すなわちバック層)のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては、以下のようなものがある。メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/塩化ビニル/アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマーのラテックスなど。

【0023】具体的なポリマーラテックスの例としてはまず下記のようなものがある。

【0024】

【化1】



(数値はwt%である。)

【0025】さらには、次のようなものが挙げられる。

P-8: スチレン/ブタジエン/アクリル酸=70/27/3 (wt%) のラテックス

P-9: スチレン/ブチルアクリレート/メタクリル酸=65/34/1 (wt%) のラテックス

P-10: メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/アクリル酸=70/27/3 (wt%) のラテックス

【0026】その他、酢酸ビニル系としてはセビアンA117 (ダイセル化学工業 (株) 製) など、アクリル樹脂として、セビアンA-4635、46583、45510、4601 (以上ダイセル化学工業 (株) 製)、VONCOAT 4280、R3360、3297K (以上大日本インキ化学 (株) 製)、Nipol Lx811、814、820、821、857 (以上日本ゼオン (株) 製) など、ポリエステル樹脂としては、FINE

TEX ES650、611、675、850 (以上大日本インキ化学 (株) 製)、WD-size、WNT、WMS (イーストマンケミカル製) など、ポリウレタン樹脂としては、HYDRAN AP10、20、30、40、APX101H (以上大日本インキ化学 (株) 製) など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR7310K、3307B、4700H、7132C (以上大日本インキ化学 (株) 製)、Nipol Lx416、410、438C、2507、1577 (以上日本ゼオン (株) 製)、L-1638、L-2301 (以上旭化成工業製SBR) など、塩化ビニル樹脂としては、G351、G576 (以上日本ゼオン (株) 製) など、塩化ビニリデン樹脂としては、L502、L513 (以上旭化成工業 (株) 製) など、オレフィン樹脂としては、ケミパールS120、SA100 (以上三井石油化学 (株) 製) などを挙げる事ができる。これらのポリマーラテ

ックスのうちスチレンーブタジエン系共重合体は特に好ましい。

【0027】本発明のバック層には必要に応じて全バインダーの50wt%以上として上記ポリマーラテックスを用いる。この条件を満たしている限り、他のポリマーをブレンドして用いてもよい。これらのポリマーとしては必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーが挙げられる。これらの親水性ポリマーの添加量はバック層の全バインダーの50wt%以下、より好ましくは30wt%以下が好ましい。

【0028】一方、ゼラチンやポリビニルアルコール(PVA)のように含水率の大きなものを50wt%をこえて含む水系バック層は、高湿雰囲気下で保存した場合のカブリが高くなり不適である。

【0029】本発明のバック層に用いられる本発明のポリマーラテックスは単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。

【0030】本発明のバック層では本発明のポリマーラテックスが全バインダーの50wt%以上用いられている。好ましくは、本発明のポリマーラテックスが全バインダーの55wt%以上、さらには75wt%以上占めるように用いることが好ましく、特に全バインダーを本発明のポリマーラテックスとすることが好ましい。本発明のポリマーラテックスが全バインダーの50wt%をしめるように用いないと、高湿雰囲気下での保存によるカブリが生じやすくなり、感材同士のくっつきも発生しやすくなる。なお、本発明のポリマーラテックスが2種以上混合されている場合にはそれらのポリマーラテックスすべての重量の和が全バインダーの50wt%以上として用いられていることになる。

【0031】さらに本発明のバック層には必要に応じてイソシアネート系、エポキシ系などの架橋剤、アニオン系、カチオン系などの界面活性剤、シリカ、ポリメチルメタクリレートなどのマット剤、パラフィン系、シリコン系などのすべり剤、アンチハレーション染料などの染料、コロイダルシリカなどのフィラー、例えば特開昭61-20033号に記載のSnO₂微粒子のような導電性微粒子、などを添加してもよい。

【0032】本発明の感材は2層以上のバック層を有してもよい。2層以上のバック層を有する場合は少なくともそのうちの1層が本発明のバック層であればよい。すなわち本発明の感材には「本発明のバック層以外のバック層」を本発明のバック層と併用して塗設してもよい。

【0033】ただし、本発明以外のバック層の厚みが大きくなると本発明の効果が減少するので、この層の厚みは、薄い方が望ましく、本発明のバック層の厚み(2層以上存在するときは合計厚み)の1/2以下(本発明以外のバック層が2層以上存在するときは合計厚み)であ

ることが望ましい。

【0034】また、本発明と本発明以外のバック層を併設する場合、本発明のバック層は表面層に位置しても支持体側に位置してもよく、本発明以外のバック層に用いるバインダー種や塗設方法などによるが、一般的に、感材同士のくっつきを防止する上では表面層とすることが好ましく、カブリを防止する上ではいずれであってもよい。

【0035】2層以上のバック層を設ける場合も好ましくは全層を本発明のバック層とすることが好ましい。

【0036】本発明のバック層の厚みは、1層のみ設層するときは1層で、2層以上設層するときは合計で0.05~20μm、より望ましくは0.5~5μmの範囲が好ましい。なお、本発明のポリマーの塗布量は感材1m²当たり0.3~7.0gとすることが好ましい。

【0037】本発明のバック層は、塗布液に水を溶媒(分散媒)の30wt%以上含み、ポリマーラテックスを分散した塗布液を用いて塗設されたものであれば、これを塗布する方法に特に制限はなく、バーコーティング、エアナイフコーティング、デップコーティング、カーテンコーティング、ホッパーコーティングなどの公知の方法で塗布してよい。

【0038】本発明のバック層の塗布液には水を溶媒の30wt%以上含んでいる。

【0039】塗布液の水以外の溶媒成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。

【0040】具体的な溶媒組成の例としては以下のようなものがある。水/水/メタノール=90/10、水/メタノール=70/30、水/メタノール=50/50、水/エタノール=90/10、水/イソプロパノール=90/10、水/ジメチルホルムアミド=95/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=90/5/5(ただし数字はwt%を表す)。

【0041】本発明では上記の条件をみたしている限り、溶媒組成に特に制限はない。このように水を含む溶媒の塗布液を用いることによって環境負荷が少なくなり、コスト面でも有利となる。

【0042】本発明のバック層用の塗布液における全バインダー量と水溶媒との比率は全バインダー/水溶媒の重量比で2/98~15/85程度であることが好ましい。

【0043】本発明のバック層は、その感材構成に応じ、必要成分が添加されたバック層塗布液を用い、この塗布液を支持体上に塗布した後乾燥して得られる。この場合の乾燥は30~180℃の温度で0.5~10分程度行えばよい。

【0044】また、本発明のバック層は、感光材料中では、予め所望の波長・吸光度に発色した状態で存在しており、熱または光により消色することができるアンチハレーション層であってもよい。これらの例としては、米国特許第5135842号明細書や米国特許第5258274号明細書記載の特定構造のポリメチン染料を熱消色させる方法や、米国特許第5314795号明細書、米国特許第5324627号明細書、米国特許第5384237号明細書記載のカルバニオン発生剤によりポリメチン染料を熱消色させる方法、さらには特開平7-36145号明細書記載のカチオン色素と塩基発生剤の組み合わせで熱消色性ハレーション防止層を実現する方法などがある。

【0045】また塩基的作用により消色する染料を塩基性物質あるいはその前駆体と隔離しておき、加熱等の手段によってそれらを反応させ消色する方法などもある。こうした染料と塩基性物質を隔離する方法としては、各々固体状態で添加することもできるし、熱応答性マイクロカプセル中に、染料および／または塩基性物質を内包することもできる。製造方法は、森賀弘之著「入門・特殊紙の化学」（昭和50年刊行）に記載の感熱記録材料や、特開平1-150575号に記載の感熱記録材料の調製方法を参考にすることができる。

【0046】また、塩基性物質を、熱により放出できるような、塩基発生剤もしくは求核性化合物の発生剤を塩基性物質に代えて使用することもできる。

【0047】塩基発生剤としては、特開昭59-168441号に記載のスルホニル酢酸系化合物、特開昭59-180537号記載のプロピオール酸塩系化合物が挙げられる。

【0048】本発明の熱消色性の染料としては感熱記録材料に一般に用いられるような塩基性無色染料前駆体と酸性物質を組み合わせたものが有用である。塩基性無色染料前駆体、酸性物質の添加量は、任意であるが、目的とする波長で測定したときの光学濃度が0.1を超えており、好ましくは、0.2～2になる程度の量で使用される。これを塩基性無色染料前駆体、酸性物質の量で言うならば、分子吸光係数によっても異なるが、感材1m²当たりの量で、通常0.01～1g/m²程度であり、この添加量に加えてさらに添加してもよい。通常塩基発生剤は、酸性物質の添加量の当量以上を使用し、例えば3倍当量程度の過剰量を加えてもよい。

【0049】本発明のバック層は、塩基性無色染料前駆体の少なくとも一種と酸性物質および塩基発生剤を含むアンチハレーション層であってもよい。

【0050】上述のようにバック層がアンチハレーション層を兼ねる場合、バック層に本発明に従うバインダーを用いることによって、保存による染料の劣化が防止される。また、処理前においてハレーション防止効果が向上するとともに、処理後において消色がより進行しやす

くなる。

【0051】このようなバック層を有する感光材料は、バック層塗設面と反対側の支持体上に感光層を有し、感光性ハロゲン化銀、非感光性銀塩、この非感光性銀塩の還元剤を含有するものであって、熱現像により画像を形成する。

【0052】本発明における感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えばリサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3700458号に記載されている方法を用いることができる。本発明で用いることのできる具体的な方法としては、調製された有機銀塩中にハロゲン含有化合物を添加することにより有機銀塩の銀の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する方法、ゼラチンあるいは他のポリマー溶液の中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀粒子を調製し有機銀塩と混合する方法を用いることができる。本発明において、好ましくは後者の方法を用いることができる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく、具体的には0.20μm以下、より好ましくは0.01μm以上0.15μm以下、更に好ましくは0.02μm以上0.12μm以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0053】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子などを挙げることができるが、本発明において特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは100:1～2:1、より好ましくは50:1～3:1がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT. Tani: J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。感光性ハロゲン化銀のハロゲン組成としては特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀、ヨウ化銀のいずれであってもよい

が、本発明においては臭化銀、あるいはヨウ臭化銀を好ましく用いることができる。特に好ましくはヨウ臭化銀あり、ヨウ化銀含有率は0.1モル%以上40モル%以下が好ましく、0.1モル%以上20モル%以下がより好ましい。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよいが、好ましい例として粒子内部のヨウ化銀含有率の高いヨウ臭化銀粒子を使用することができる。また、好ましくはコア/シェル構造を有すハロゲン化銀粒子を用いることができる。構造としては好ましくは2〜5重構造、より好ましくは2〜4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。

【0054】本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウム、コバルトまたは鉄から選ばれる金属の錯体を少なくとも一種含有することが好ましい。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を二種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-2} モルの範囲が好ましく、 1×10^{-8} モルから 1×10^{-4} の範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。コバルト、鉄の化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。以下に具体例を示す。

【0055】 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

【0056】ハロゲン化銀中の金属錯体は均一に含有されてもよいし、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【0057】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが、本発明においては脱塩しなくてもよい。

【0058】本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法を用いることができる。また金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いることができるが、特開平7-128768号等に記載の化合物を使用することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、 $\text{P}=\text{T e}$ 結合を有す

る化合物、テルロカルボン酸塩類、 T e -オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、 $\text{P}-\text{T e}$ 結合を有する化合物、含 T e ヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。貴金属増感法に好ましく用いられる化合物としては、例えば塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイド、あるいは米国特許第2448060号、英国特許第618061号等に記載されている化合物を好ましく用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、2酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤の pH を7以上または pAg を8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0059】本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩と混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現われる限りにおいては特に制限はない。

【0060】本発明に用いることのできる非感光性銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80℃あるいはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。非感光性銀塩は有機銀塩であることが好ましい。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10以上、さらには10〜30、好ましくは15〜28の)長鎖脂肪カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0〜10.0の範囲の錯安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5〜30重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシ基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されるものではない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、ステアリン

酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟脳酸銀、これらの混合物などを含む。

【0061】メルカプト基またはチオン基を含む化合物の銀塩およびこれらの誘導体を使用することもできる。これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-4-フェニル-1, 2, 4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアゾールの銀塩、2-(エチルグリコールアミド)ベンゾチアゾールの銀塩、S-アルキルチオグリコール酸(ここでアルキル基の炭素数は12~22である)の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジチオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシル-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、2-メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許第4123274号に記載の銀塩、例えば3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-チアゾールの銀塩などの1, 2, 4-メルカプトチアゾール誘導体の銀塩、米国特許第3301768号に記載の3-(3-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩などのチオン化合物の銀塩を含む。更に、イミノ基を含む化合物を使用することができる。これらの化合物の好ましい例としては、ベンゾトリアゾールの銀塩およびそれらの誘導体、例えばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、5-クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許第4220709号に記載のような1, 2, 4-トリアゾールまたは1-H-テトラゾールの銀塩、イミダゾールおよびイミダゾール誘導体の銀塩などを含む。例えば、米国特許第4761361号および同第4775613号に記載のような種々の銀アセチリド化合物を使用することもできる。

【0062】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。感光性ハロゲン化銀感光材料でよく知られているように銀塩結晶粒子のサイズとその被覆力の間の反比例の関係は本発明における熱現像感光材料においても成立するため、すなわち熱現像感光材料の画像形成部である有機銀塩粒子が大きいと被覆力が小さく画像濃度が低くなることを意味することから有機銀塩のサイズを小さくすることが必要である。本発明においては短軸0.01 μm 以上0.20 μm 以下、長軸0.10 μm 以上5.0 μm 以下が好ましく、短軸0.01 μm 以上0.15 μm 以下、長軸0.10 μm 以上4.0 μm 以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは100%以下、より好ましくは、8

0%以下、さらに好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率変動係数が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、さらに好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関係数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0063】本発明の非感光性銀塩の添加量としては、感材1 m^2 当たりの非感光性銀塩の塗布量で表示して0.1~20 g/m^2 、より好ましくは1~15 g/m^2 が望ましい。また、本発明の感材における銀塗布量はトータルで感材1 m^2 当たり0.05~15 g であることが好ましい。

【0064】非感光性銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。特にヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層の1~10重量%として存在すべきである。多層構成において、還元剤を感光層以外の層に加える場合は、わずかに高い割合である約2~15重量%がより望ましい傾向がある。

【0065】非感光性銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の還元剤が開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3, 5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；2, 2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル- β -フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドロアジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび/またはヒドラジンの組合せ(例えばヒドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど)；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸および β -アニリンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2, 6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど)；エチル- α -シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル- α -シアノフェニルアセテートなどの α -シアノフェニル酢酸誘導体；2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジブプロモ-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス- β -ナフトール；ビス- β -ナフトールと1, 3-

ジヒドロキシベンゼン誘導体（例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2', 4'-ジヒドロキシアセトフェノンなど）の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2, 6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1, 3-ジオンなど；2, 2-ジメチル-7-t-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン；2, 6-ジメトキシ-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロピリジンなどの1, 4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール（例えば、ビス（2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル）メタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、4, 4-エチリデン-ビス（2-t-ブチル-6-メチルフェノール）、1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-3, 5, 5-トリメチルヘキサノールおよび2, 2-ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパンなど）；アスコルビン酸誘導体（例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど）；ならびにベンジルおよびピアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1, 3-ジオンなどがある。

【0066】本発明では、前述の成分に加えて、画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと有利になることがある。色調剤は、米国特許第3080254号、同第3847612号および同第4123282号に示されるように、写真技術において周知の材料である。

【0067】色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2, 4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド（例えば、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタルイミド）；コバルト錯体（例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート）；3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2, 4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4, 5-ジフェニル-1, 2, 4-トリアゾールおよび2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールに例示されるメルカプタン；N-（アミノメチル）アリアルジカルボキシイミド（例えば、（N, N-ジメチルアミノメチル）フタルイミドおよびN, N-（ジメチルアミノメチル）-ナフタレン-2, 3-ジカルボキシイミド）；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある

種の光退色剤（例えば、N, N'-ヘキサメチレンビス（1-カルバモイル-3, 5-ジメチルピラゾール）、1, 8-（3, 6-ジアザオクタン）ビス（イソチウロニウムトリフルオロアセテート）および2-トリプロモメチルスルホニル）-（ベンゾチアゾール）；ならびに3-エチル-5-〔（3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン）-1-メチルエチリデン〕-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメトキシフタラジノンおよび2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-（1-ナフチル）フタラジン、6-クロロフタラジン、5, 7-ジメトキシフタラジンおよび2, 3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体；フタラジンとフタル酸誘導体（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など）との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III) 酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(II) 酸カリウムなど；無機過酸化合物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン、8-メチル-1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオンおよび6-ニトロ-1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオンなどのベンズオキサジン-2, 4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン（例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど）、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体（例えば、3, 6-ジメルカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン、および1, 4-ジ（o-クロロフェニル）-3, 6-ジメルカプト-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン）などがある。色調剤の添加量はAg 1g当たり0.05~3g、より好ましくは、0.5~1.5gが望ましい。

【0068】本発明における増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるものであればいかなるものでもよい。

【0069】増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘ

10

20

30

40

50

ミオキシノール色素等を用いることができる。

【0070】本発明に使用される有用な増感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item 17643IV-A項(1978年12月p.23)、同Item 1831X項(1979年 8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。

【0071】特に各種レーザーイメージャー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0072】赤色光への分光増感の例としては、He-Neレーザー光源に対しては、特開昭54-18726号に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物、LED光源に対しては特公昭55-39818号に記載の色素1から20、特開昭62-284343号に記載のI-1からI-37号の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物などが有利に選択される。

【0073】750～1400nmの範囲のいずれかの波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感する。具体的には、感光性ハロゲン化銀を、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキシノール、ヘミオキシノールおよびキサントン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許第3761279号、同第3719495号、同第3877943号、英国特許第1466201号、同第1469117号、同第1422057号、特公平3-10391号、特公平6-52387号、特開平5-341432号、特開平6-194781号、特開平6-301141号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。特に好ましい色素の構造としてはチオエーテル結合を有するシアニン色素であり、その例としては特開昭62-58239号、同3-138638号、同3-138642号、同4-255840号、同5-72659号、同5-72661号、同6-222491号、同2-230506号、同6-258757号、同6-317868号、同6-324425号、特表平7-500926号に記載されたシアニン色素が挙げられる。

【0074】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは、特に強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

【0075】有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質はリサーチ・ディスクロージャ(Research Disclosure)176巻17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項、あるいは前述の特公昭49-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号等に記載されている。

【0076】本発明に用いられる増感色素は2種以上を併用してもよい。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセロソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0077】また、米国特許第3469987号明細書等に開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22091号等々に開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許第3822135号、同第4006025号明細書等々に開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号、同58-105141号に開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号に開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶解に超音波を用いることもできる。

【0078】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であってもよい。例えば米国特許第2735766号、同第3628960号、同第4183756号、同第4225666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程および／または脱塩前の時期、脱塩工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前まで

の時期、特開昭58-113920号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許第4225666号、特開昭58-7629号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組合せの種類を変えて添加してもよい。

【0079】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0080】本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでもよいが、Ar-SM、Ar-S-S-Arで表されるものが好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムもしくはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環基である。これらの基中の、好ましくは、複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン（例えば、BrおよびCl）、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの）およびアルコキシ（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの）からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物をとっては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2, 2'-ジチオビス-ベンゾチアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4, 5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4 (3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプ

トピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4, 6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0081】これらのメルカプト化合物の添加量としては乳剤層中に銀1モル当たり0.001~1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.01~0.3モルの量である。

【0082】本発明におけるハロゲン化銀乳剤および／または有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対してさらに保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組み合わせて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2131038号および同第2694716号に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2886437号および同第2444605号に記載のアザインデン、米国特許第2728663号に記載の水銀塩、米国特許第3287135号に記載のウラゾール、米国特許第3235652号に記載のスルホカテコール、英国特許第623448号に記載のオキシム、ニトロロン、ニトロインダゾール、米国特許第2839405号に記載の多価金属塩、米国特許第3220839号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2566263号および同第2597915号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4108665号および同第4442202号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4128557号および同第4137079号、同第4138365号および同第4459350号に記載のトリアジンならびに米国特許第4411985号に記載のリン化合物などがある。

【0083】本発明に用いられるヒドラジン誘導体について説明する。本発明には、特願平6-47961号に記載の一般式(1)の化合物が用いられる。具体的には、同明細書に記載のI-1~I-53で表される化合物が用いられる。

【0084】また下記のヒドラジン誘導体も好ましく用いられる。

【0085】特公平6-77138号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁、4頁に記載の化合物。特公平6-93082号に記載の一般式(1)で表される化合物で、具体的には同公報8頁~18頁に記載の1~38の化合物。特開平6-230497号に記載の一般式(4)、一般式(5)および一般式(6)で表される化合物で、具体的には同公報25頁、

26頁に記載の化合物4-1~化合物4-10、28頁~36頁に記載の化合物5-1~5-42、および39頁、40頁に記載の化合物6-1~化合物6-7。特開平6-289520号に記載の一般式(1)および一般式(2)で表される化合物で、具体的には同公報5頁~7頁に記載の化合物1-1)~1-17)および2-1)。特開平6-313936号に記載の(化2)および(化3)で表される化合物で、具体的には同公報6頁~19頁に記載の化合物。特開平6-313951号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁~5頁に記載の化合物。特開平7-5610号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報5頁~10頁に記載の化合物I-1~I-38。特開平7-77783号に記載の一般式(II)で表される化合物で、具体的には同公報10頁~27頁に記載の化合物II-1~II-102。特開平7-104429号に記載の一般式(H)および一般式(Ha)で表される化合物で、具体的には同公報8頁~15頁に記載の化合物H-1~H-44。特願平7-191007号に記載のヒドラジン基の近傍にアニオン性基またはヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有することを特徴とする化合物で、特に一般式(A)、一般式(B)、一般式(C)、一般式(D)、一般式(E)、一般式(F)で表される化合物で、具体的には同明細書に記載の化合物N-1~N-30。特願平7-191007号に記載の一般式(1)で表される化合物で、具体的には同明細書に記載の化合物D-1~D-55。

【0086】本発明のヒドラジン系造核剤は、適当な水混和性有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブなどに溶解して用いることができる。

【0087】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0088】本発明のヒドラジン造核剤は、支持体に対してハロゲン化銀乳剤層側のハロゲン化銀乳剤層あるいは他の親水性コロイド層のどの層に添加してもよいが、ハロゲン化銀乳剤層あるいはそれに隣接する親水性コロイド層に添加することが好ましい。

【0089】本発明の造核剤添加量はハロゲン化銀1モルに対し1 μ モル~10 μ モルが好ましく、10 μ モル~5 μ モルがより好ましく、20 μ モル~5 μ モルが最

も好ましい。

【0090】本発明の感材の感光層のバインダーとしては、ゼラチン、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ブチルエチルセルロース、アクリル系ポリマー等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、ポリビニルブチラールである。

【0091】感光層のバインダーは1種類のモノマーが重合したものでも2種以上のモノマーが共重合した共重合ポリマーでもよい。またポリマーでは1種を単独で用いても2種以上併用して用いてもよい。

【0092】感光層のバインダーの量は、感材により一概には言えないが、バインダーと有機銀塩の割合が15:1~1:2、特に8:1~1:1の範囲が好ましい。

【0093】感光層の厚みは一概にはいえないが、1~50 μ m、より好ましくは3~30 μ mが好ましい。この場合感光層のバインダーの塗布量は0.5~30g/m²、より好ましくは2~25g/m²が好ましい。

【0094】本発明の熱現像感光材料には、感光層は2層以上設けてもよい。この場合には、全感光層のトータル厚みとトータルバインダー塗布量が上記の値になるのが好ましい。1層当たりの厚みは1~20 μ m、より好ましくは2~15 μ m、バインダー塗布量は1~15g/m²、より好ましくは2~10g/m²が好ましい。

【0095】本発明の感光材料は感光層の付着防止などの目的で、必要に応じて感光層面の最外層に非感光層(以下表面保護層)を設けることができる。

【0096】本発明における表面保護層のバインダーとしては、よく知られている天然または合成樹脂、例えば、ゼラチン、カゼイン、寒天、アラビアゴム、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリメタクリル酸、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネートなどから任意のものを選択することができる。当然ながら、コポリマーおよびターポリマーも含まれる。必要に応じて、これらのポリマーを2種またはそれ以上組み合わせて使用することができる。そのようなポリマーは、成分をその中に保持するのに十分な量で使用される。

【0097】これらのうちで親水性ポリマーが好ましく、中でもゼラチンが最も好ましい。ゼラチンとしては石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチンなど、どのようなものでも良い。さらにゼラチン誘導体を用いてもよい。本発明の表面保護層のバインダーとしては親水性ポリマーに加えてエチルアクリレートなどのポリマーのラテック

スを加えてもよい。

【0098】本発明の表面保護層の厚みは0.1～10 μm 、より好ましくは0.5～5 μm の範囲が好ましい。

【0099】本発明の表面保護層は前述の水系の塗布液を塗布後乾燥して形成することが好ましい。

【0100】本発明の表面保護層には必要に応じて有機銀塩、有機銀塩の還元剤、色調剤、カブリ防止剤、マツト剤、架橋剤、染料、スベリ剤、界面活性剤などを添加してもよい。

【0101】本発明の表面保護層に用いられるマツト剤としてはポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、シリカなどの微粒子が好ましい。粒子の形状には特に制限はないが、球形の微粒子は好ましい。マツト剤の粒径は0.2～20 μm 、より好ましくは0.5～10 μm 程度が好ましい。マツト剤の添加量は熱現像感光材料の層構成、厚みや使用目的によって一概に言えないが、10～200 mg/m^2 、より好ましくは20～100 mg/m^2 程度が好ましい。

【0102】本発明の表面保護層の架橋に用いる架橋剤としてはエポキシ化合物、イソシアネート化合物、メラミン化合物、フェノール化合物などの公知の架橋剤を用いることができる。イソシアネート化合物の場合はブロックイソシアネートを用いてもよい。

【0103】表面保護層のバインダーがゼラチンの場合には活性ハロゲン化合物、ビニルスルホン化合物などの架橋剤は好ましい。

【0104】また表面保護層のバインダーがポリビニルアルコールの場合にはほう酸も好ましい架橋剤である。

【0105】好ましい架橋剤については例えば「架橋剤ハンドブック（山下晋三著、大成社発行（1981）」などに記載されている。

【0106】好ましいスベリ剤としては、パラフィン、シリコン化合物などを用いることができる。

【0107】本発明の熱現像感光材料にはさらに感光層と表面保護層の間に非感光層（以下「中間層」という）を設けてもよい。中間層のバインダーとしては、特に制限はなく、感光層と表面保護層のところで述べたバインダーを使用することができる。本発明の中間層には必要に応じて前述の有機銀塩、有機銀塩の還元剤、色調剤、カブリ防止剤、マツト剤、架橋剤、染料、スベリ剤、界面活性剤などを添加してもよい。本発明の中間層の厚みは0.05～5 μm 、より好ましくは0.1～3 μm の範囲が好ましい。

【0108】本発明の中間層は前述の水系溶媒の塗布液を塗布後乾燥して形成することが好ましい。

【0109】本発明の感材には前述のバック層以外の層にも必要に応じてバック層のところで述べたような架橋剤、界面活性剤、マツト剤、すべり剤、染料、フィラー、導電性粒子などを添加してもよい。

【0110】本発明のバック層以外の層の塗布方法に特に制限はない。前述の種々の方法で塗布してよい。もちろん本発明のバック層以外の層は有機溶剤を溶媒とする塗布液を塗布して形成してもよい。

【0111】本発明における感光材料は、帯電防止または導電性層、例えば、可溶性塩（例えば塩化物、硝酸塩など）、蒸着金属層、米国特許第2,861,056号および同3,206,312号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許第3,428,451号に記載のような不溶性無機塩などを含む層などを有してもよい。

【0112】さらに本発明の熱現像感光材料には米国特許第4,460,681号および同第4,374,921号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を設けることもできる。

【0113】本発明における熱現像感光材料を用いてカラー画像を得る方法としては特開平7-13295号10頁左欄43行目から11頁左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第1,326,889号、米国特許第3,432,300号、同3,698,909号、同3,574,627号、同3,573,050号、同3,764,337号および同4,042,394号に例示されている。

【0114】本発明における熱現像写真乳剤は、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティングまたは、米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作により被覆することができる。所望により、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0115】本発明における熱現像感光材料の中に追加の層、例えば移動染料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の感材はその感材一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の感材とならないことが好ましい。

【0116】本発明の感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましい。

【0117】本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

【0118】本発明の感光材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生

10

20

30

40

50

防止技術としては、特開平5-113548号などに開示されているレーザー光を感光材料に対して斜めに入光させる技術や、W095/31754号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

【0119】本発明の熱現像感光材料には、種々の支持体を用いることができる。典型的な支持体は、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロールエステルフィルム、ポリビニルアセタールフィルム、ポリカーボネートフィルムならびにガラス、紙、金属などを含む。このうち2軸延伸したポリエチレンテレフタレートは強度、寸法安定性、耐薬品性などの点から好ましい。支持体は必要に応じて染色してもよい。またベースは下塗りをしてよいし、表面処理を施してもよい。

【0120】本発明では支持体として厚みが50～300 μm 程度の2軸延伸したポリエチレンテレフタレートを用いることが、強度、耐薬品性その他の点から好ましい。このような支持体は表面処理や下塗りを施したものであってもよい。

【0121】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はもちろんこれに限定されるものではない。

【0122】実施例1

＜ハロゲン化銀粒子の調製＞水700mlにフタル化ゼラチン22gおよび臭化カリウム30mgを溶解して温度35℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムと沃化カリウムを92:8のモル比で含む水溶液をpAg 7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.4gを含む水溶液476mlと六塩化イリジウム酸二カリウムを9 μmol /リットルと臭化カリウムを1 μmol /リットルで含む水溶液をpAg 7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分かけて添加した。その後、pHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をし、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg 8.2に調整し沃臭化銀粒子（沃素含量コア8モル%、平均2モル%、平均サイズ0.05 μm 、投影面積変動係数8%、(100)面比率79%の立方体粒子)の調製を終えた。

【0123】こうして得たハロゲン化粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウム85 μmol と2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレニドを11 μmol 、15 μmol のテルル化合物1、塩化金酸3.4 μmol 、チオシアン酸260 μmol を添加し、120分間熟成した後30℃に急冷して目的のハロゲン化銀粒子を得た。

【0124】＜有機酸銀乳剤の調製＞ステアリン酸1.3g、アラキジン酸0.5g、ベヘン酸8.5g、蒸留水300mlを90℃で15分間混合し、激しく攪拌しながら1N-NaOH水溶液31.1mlを15分かけて添加した後、30℃に降温した。次に、1N-リン酸水溶液7mlを添加し、より激しく攪拌しながらN-プロモスクシンイミド0.02gを添加した後、あらかじめ調製したハロゲン化銀粒子をハロゲン化銀量が2.5 μmol となるように添加した。さらに、1N-硝酸銀水溶液25mlを2分かけて添加し、そのまま90分間攪拌し続けた。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして得た固形分にポリ酢酸ビニルの1.2重量%の酢酸ブチル溶液37gを加え攪拌し、攪拌を止めて放置し油層と水層に分離させ含まれる塩と共に水層を除去し油層を得た。次に、この油層にポリビニルブチラール（電気化学工業(株)製デンカブチラール#3000-K)の2.5wt% 2-ブタノン溶液20gを添加し攪拌した。さらに、過臭化臭化ビリジニウム0.1 μmol と臭化カルシウム二水和物0.16 μmol を0.7gメタノールとともに添加した後、2-ブタノン40gとポリビニルブチラール（モンサント社製PVB B-76)の7.8gを添加しホモジナイザーで分散し、有機酸銀塩乳剤（平均短径0.04 μm 、平均長径1 μm 、変動係数30%の針状粒子)を得た。

【0125】＜感光層塗布液の調製＞上記で得た有機酸銀乳剤に銀1モル当たり以下の量となるように各薬品を添加した。25℃でフェニルチオスルホン酸ナトリウム10mg、65mgの色素1、30mgの色素2、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール2g、4-クロロベンゾフェノン-2-カルボン酸21.5gと2-ブタノン580g、ジメチルホルムアミド220gを攪拌しながら添加し3時間放置した。ついで、5-トリプロモメチルスルフォニル-2-メチルチアジアゾール8g、2-トリプロモメチルスルフォニルベンゾチアゾール6g、4, 6-ジトリクロロメチル-2-フェニルトリアジン5g、ジスルフィド化合物1を2g、1, 1-ビス(2-ヒドロキシー-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチルヘキサン135g、テトラクロロフタル酸5g、メガファックスF-176P（大日本インキ化学工業(株)製フッ素系界面活性剤)1.1g、2-ブタノン590g、メチルイソブチルケトン10gを攪拌しながら添加した。

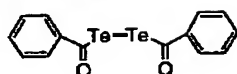
【0126】なお、上記において用いた添加化合物は以下に示すものである。

【0127】

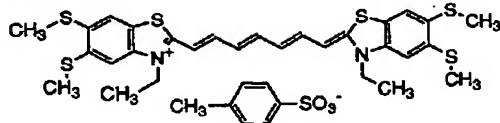
【化2】

27

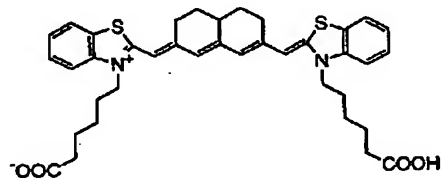
テルル化合物1



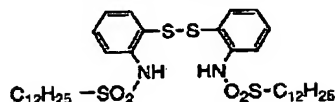
色素1



色素2



ジスルフィド化合物1



28

【0128】＜乳剤面保護層塗布液の調製＞HP620
（日本製紙（株）製塩素化ポリプロピレン）75g、4-
メチルフタル酸5.7g、テトラクロロフタル酸無水
物1.5g、フタラジン13.0g、0.3gのメガフ
アックスF-176P、シルデックスH31（洞海化学
社製真球状シリカ平均サイズ3 μ m）2g、sumidur N3
500（住友バイエルウレタン社製ポリイソシアネート）＊

sumidur N3500（住友バイエルウレタン社製ポリイソシアネート）＊

メガファックF176P

染料1

染料2

染料3

＊6gを2-ブタノン3070gとトルエン30gに溶解
したものを調製した。

【0129】＜アンチハレーション塗布液の調製＞パイ
ロン200（東洋紡績（株）製ポリエステル）24.0
gをメチルエチルケトン1000gに溶解し、この液に
以下のものを加えた。

【0130】

0.3g

0.1g

120mg

350mg

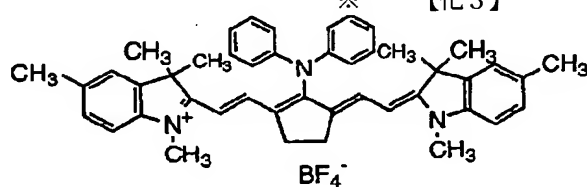
2.5mg

【0131】なお、上記において用いた染料は以下に示すものである。

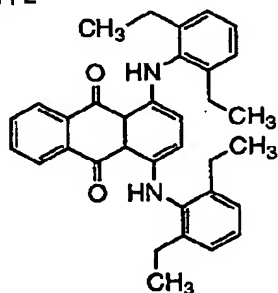
30※【0132】

【化3】

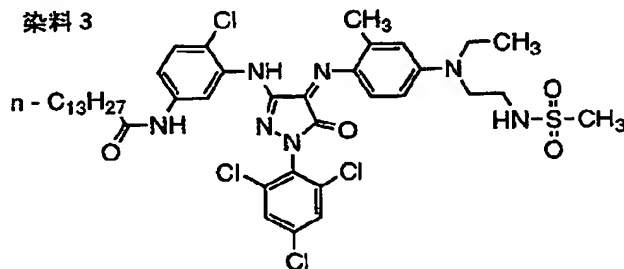
染料1



染料2



染料3



【0133】＜バック層塗布液の調製＞バインダーを表
1のように変えて以下のような塗布液を作成した。

バインダー

蒸留水

★【0134】

★

20g

1000g

デйнаコールEX810（ナガセ化成工業（株）製エポキシ化合物）

1. 0g

シルデックスH51（洞海化学（株）製球形シリカ粒子（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ））

2. 0mg

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{K}$

2. 5mg

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OSO}_3\text{Na}$

1. 0mg

【0135】＜試料の作成＞一方の面に下塗りを施した2軸延伸した厚さ $175\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート支持体の下塗り面にバック層塗布液をバインダー塗布量が $2\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布して 80°C で10分間乾燥した。

【0136】バック層の厚みは乾燥膜厚で $2.1\mu\text{m}$ であった。

【0137】ついでこの反対の面に、アンチハレーション層を 810nm での光学濃度が0.7になるよう塗布して 80°C で5分間乾燥した。つづいてこの上に乳剤層を塗布銀量が $2.3\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布して 80°C で5分間乾燥した。

【0138】さらに、この上に表面保護層をバインダー塗布量が $2.0\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布して 80°C で5分間乾燥した。

【0139】このようにして感光材料の試料No. 101～117を作成した。

【0140】これらの試料を 25°C 60%RHの雰囲気下で10日間調湿した後以下の評価を実施した。

【0141】＜写真性能の評価＞ 810nm ダイオードを備えたレーザー感光計で感光材料を露光した後、感光材料を 120°C 25秒間加熱処理（現像）し、得られた画像の評価（感度とカブリおよび最高濃度 (D_{max}) ）を濃度計により行った（フレッシュ写真性）。感度は最低*

表 1

*濃度 (D_{min}) より0.3高い濃度を与える露光量の比の逆数で評価し塗布試料No. 106を基準として相対評価で表わした。感光材料の露光面と露光レーザー光の角度は 80° とした。

【0142】さらに試料を 25°C 75%RHの雰囲気下で24時間調湿した後、感光層面と、バック面が互いに密着するように重ねて 50°C で3日間保存した後、同様の評価を実施した（サーモ写真性）。

【0143】＜くっつきの評価＞ $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ に裁断した試料を 25°C 80%RHで2時間調湿した後、試料の感光層が塗設されている面とバック面が互いに重なるように重ねて防湿袋に入れてヒートシールした。次いでこの試料に $5\text{cm}\times 5\text{cm}$ 当たり3kgの重りをのせて24時間 25°C で放置した。その後、試料の表面の様子を観察して、以下のようにクラス分けをして評価した。

【0144】

A：表面にめだった変化はみられない。

B：表面の光沢がわずかに変化している。

C：表面の光沢が変化している。

D：くっつきが起こっている。

（ただし、感材の感光層側とバック層側の悪い方の様子を観察して評価した。）評価結果を表1に示す。

【0145】

【表1】

試料 No.	バック層バインダー (25°C 60%RH平衡含水率)	フレッシュ写真性			サーモ写真性			くっつき
		カブリ	最高濃度	感度	カブリ	最高濃度	感度	
101 (比較例)	石灰処理ゼラチン (12.4wt%)	0.176	3.2	100	0.252	3.4	130	D
102 (比較例)	ポリビニルアルコール (3.8wt%)	0.179	3.3	110	0.291	3.4	120	C
103 (比較例)	石灰処理ゼラチン/P-5 = 80/20	0.176	3.3	100	0.252	3.4	120	C
104 (比較例)	石灰処理ゼラチン/P-5 = 80/40	0.175	3.2	100	0.220	3.3	120	C
105 (本発明)	石灰処理ゼラチン/P-5 = 40/60	0.168	3.2	100	0.192	3.4	110	B
106 (本発明)	P-4 (0.4wt%)	0.162	3.2	100	0.188	3.4	110	A
107 (本発明)	P-5 (0.2wt%)	0.158	3.3	100	0.180	3.4	100	A
108 (本発明)	P-6 (0.4wt%)	0.158	3.2	110	0.185	3.4	110	A
109 (本発明)	P-7 (0.5wt%)	0.160	3.3	100	0.188	3.3	110	A
110 (本発明)	FINETEX ES611 (0.3wt%)	0.164	3.3	100	0.187	3.4	100	A
111 (本発明)	HYDRAN APX101H (0.3wt%)	0.160	3.3	110	0.182	3.3	120	A
112 (本発明)	L-1638 (0.5wt%)	0.158	3.2	110	0.187	3.3	100	A
113 (本発明)	セビアンA4635 (0.5wt%)	0.158	3.3	100	0.184	3.4	110	A
114 (本発明)	ケミパールS120 (0.3wt%)	0.162	3.3	100	0.189	3.3	110	A
115 (本発明)	セビアンA117 (0.4wt%)	0.159	3.3	100	0.189	3.4	110	A
116 (本発明)	G351 (0.5wt%)	0.159	3.3	100	0.182	3.3	110	A
117 (本発明)	石灰処理ゼラチン/P-5 = 20/80	0.162	3.3	100	0.188	3.4	110	A

【0146】表1の結果から、本発明の感材はサーモで50のカブリが低いことがわかる。また感材同士のくっつき

がなく表面の変化が見られない。

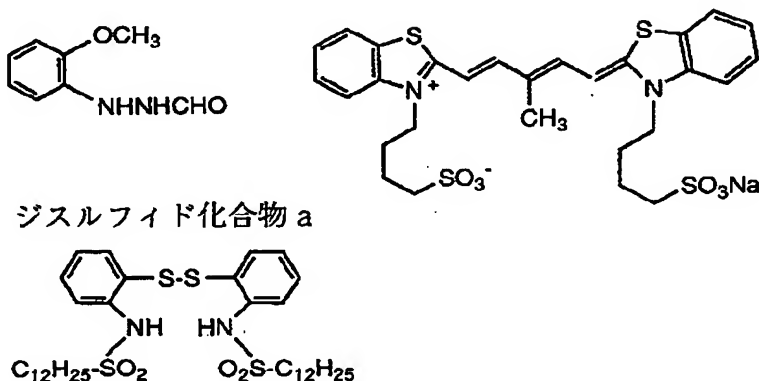
【0147】実施例2

支持体の厚みを100 μ mとし、感光層、バック層の処方を書きのように変える以外は実施例1と同様にして感材試料を作成し、実施例1と同様の評価を行ったところ、用いたバック層のバインダーに応じ、実施例1と同様の結果が得られた。これにより、本発明の感材はサマでのカブリが低く、感材同士のくっつきによる表面の変化が少ないことがわかった。

【0148】感光層

＜有機銀乳剤の調製＞ベヘン酸840g、ステアリン酸95gを12リットルの水に添加し90℃に保ちながら、水酸化ナトリウム48g、炭酸ナトリウム63gを1.5リットルの水に溶解したものを添加した。30分攪拌した後50℃とし、N-プロモスクシンイミド1%水溶液1.1リットルを添加し、次いで硝酸銀17%水溶液2.3リットルを攪拌しながら徐々に添加した。さらに液温を35℃とし、攪拌しながら臭化カリウム2%水溶液1.5リットルを2分間かけて添加した後30分間攪拌し、N-プロモスクシンイミド1%水溶液2.4リットルを添加した。この水系混合物に攪拌しながら1.2重量%ポリ酢酸ビニルの酢酸ブチル溶液3300gを加えた後10分間静置し2層に分離させ水層を取り除き、さらに残されたゲルを水で2回洗浄した。こうして得られたゲル状のベヘン酸/ステアリン酸銀および臭化銀の混合物をポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製デンカブチラール#3000-K）の2.6%イソプロピルアルコール溶液1800gで分散し、さら*

ヒドラジン化合物a 色素a



【0152】

バック層

＜バック層塗布液の調製＞

バインダー（種類は表1）	15g
蒸留水	1000g
p-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	30mg
デイナコールEX313（ナガセ化成工業（株）製エポキシ化合物）	100mg
染料a	50mg
染料b	110mg

*にポリビニルブチラール（電気化学工業（株）製デンカブチラール#4000-2）600g、イソプロピルアルコール300gと共に分散し有機銀塩乳剤（平均短径0.05 μ m、平均長径1.2 μ m、変動係数25%の針状粒子）を得た。

【0149】＜感光層塗布液の調製＞上記で得た有機銀乳剤に銀1モル当たり以下の量となるように各薬品を添加した。25℃でフェニルチオスルホン酸ナトリウム10mg、65mgの色素a、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール2g、4-クロロベンゾフェノン-2-カルボン酸21.5gと2-ブタノン580g、ジメチルホルムアミド220gを攪拌しながら添加し3時間放置した。ついで、5-トリプロモメチルスルフォニル-2-メチルチアジアゾール8g、2-トリプロモメチルスルフォニルベンゾチアゾール6g、4,6-ジトリクロロメチル-2-フェニルトリアジン5g、ジスルフィド化合物aを2g、1,1-ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-3,5,5-トリメチルヘキサン135g、テトラクロロフタル酸5g、2.2gの下記のヒドラジン誘導体a、メガファックスF-176P（大日本インキ化学工業（株）製フッ素系界面活性剤）1.1g、2-ブタノン590g、メチルイソブチルケトン10gを攪拌しながら添加した。

【0150】上記において用いた添加化合物は以下に示されるものである。

【0151】

【化4】

33

染料 c

40 mg

染料 d

50 mg

ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径 $5 \mu\text{m}$)

20 mg

【0153】ただしバック層はバインダーが 1.5 g/m^2 の塗布量となるよう塗布して 80°C で5分間乾燥した。

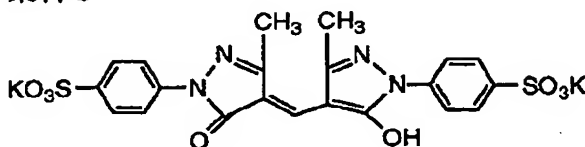
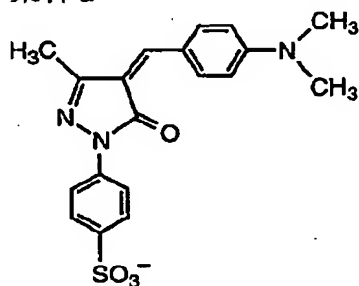
* 【0154】上記の染料は以下に示すものである。

バック層の厚みは乾燥膜厚で $2.1 \mu\text{m}$ であった。

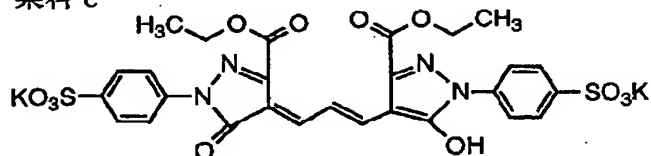
【化5】

染料 a

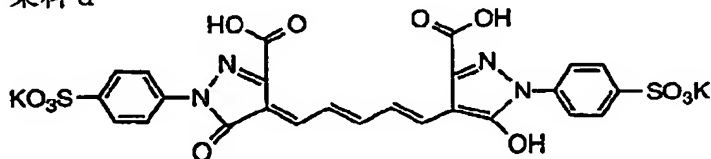
染料 b



染料 c



染料 d



【0156】実施例3

ハロゲン化銀粒子と、バック層、バック表面保護層を以下のように変える以外は実施例1と同様にして実施例3を実施した。

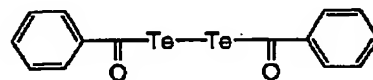
【0157】(ハロゲン化銀粒子の調製) 水700ml にフタル化ゼラチン22g および臭化カリウム30mgを溶解して温度 40°C にて pH を 5.0 に合わせた後、硝酸銀18.6g を含む水溶液159ml と臭化カリウムと沃化カリウムを92:8 のモル比で含む水溶液を pAg7.7 に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。ついで硝酸銀55.4g を含む水溶液476ml と六塩化イリジウム酸二カリウムを $8 \mu\text{mol/l}$ と臭化カリウムを 1 mol/l で含む水溶液を pAg7.7 に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した。その後 pH を下げて凝集沈降させ脱塩処理をし、フェノキシエタノール0.1g を加え、pH5.9、pAg8.0 に調整した。沃化銀含有量コア8モル%、平均2モル%、粒子サイズ $0.07 \mu\text{m}$ 、投影面積直径の変動係数8%、(100)面比率86%の立方体粒子であった。

【0158】得られたハロゲン化銀粒子に対し、温度を 60°C に昇温して、銀1モル当たりチオ硫酸ナトリウム85 μmol と2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニルジフェニルフォスフィンセレニドを $11 \mu\text{mol}$ 、 $2 \mu\text{mol}$ の下記テルル化合物1、塩化金酸3.3 μmol 、チオシアン酸230 μmol を添加し、120分間熟成した。その後温度を 50°C に変更して下記増感色素Aをハロゲン化銀1モルに対して 5×10^{-4} モル、下記増感色素Bを 2×10^{-4} モル攪拌しながら添加した。更に、沃化カリウムを銀に対して3.5モル%添加して30分攪拌し、 30°C に急冷してハロゲン化銀粒子Aの調製を終了した。

【0159】

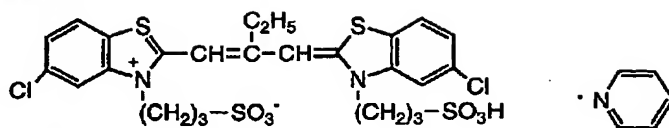
【化6】

テルル化合物1

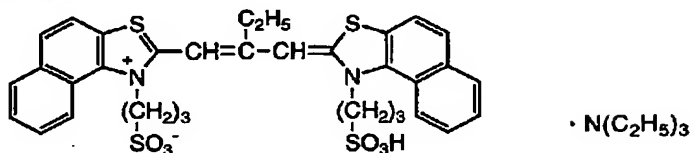


【0160】

【化7】

35
増感色素A

増感色素B

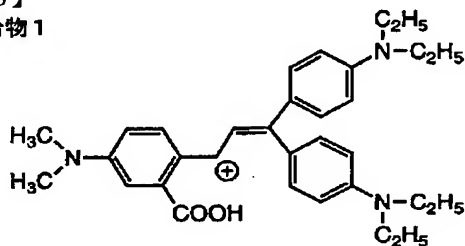


【0161】(発色剤分散物の調製) 酢酸エチル 35 g に対し、下記化合物1、2をそれぞれ2.5 g、7.5 g 添加して攪拌して溶解した。その液に予め溶解したポリビニルアルコール10重量%溶液を50 g 添加し、5分間ホモジナイザーで攪拌した。その後、酢酸エチルを脱溶媒で揮発させ、最後に水で希釈し、発色剤分散物を調製した。

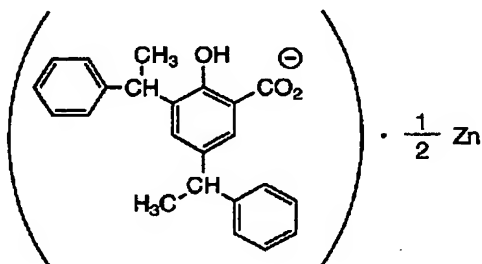
【0162】

【化8】

化合物1



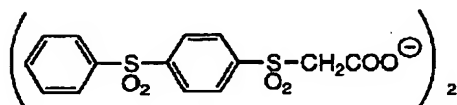
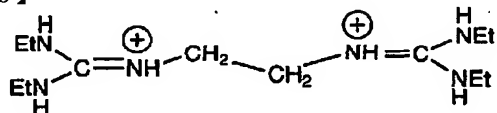
化合物2



【0163】(バック層塗布液の調製) バインダー(種類は表2の通り) 60 g に対し、先に調製した発色剤分散物 50 g、下記化合物20 g、および水、または表2の水系溶媒 250 g を添加してバック層塗布液とした。

【0164】

【化9】

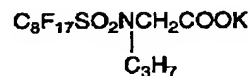


【0165】(バック面保護層塗布液の調製) イナートゼラチン10 g に対し、下記界面活性剤Aを0.09 g、下記界面活性剤Bを0.05 g、シリカ微粒子(平均粒子サイズ12 μm) 0.7 g、1,2-(ビスビニルスルホニルアセトアミド)エタン0.6 g、スベリ剤0.25 g(流動パラフィンゼラチンに分散したもの。平均粒径0.1 μm)、水164 g を添加して表面保護層塗布液とした。

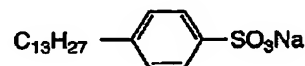
20 【0166】

【化10】

界面活性剤A



界面活性剤B



【0167】(塗布試料の作成) 上記のように調製した感光層塗布液を、青色染料で色味付けした厚さ175 μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体上に銀の塗布量が1.9 g/m²となるように、そして感光層上に表面保護層塗布液をバインダーの塗布量が1.8 g/m²となるように塗布し、塗布試料である感光材料を得た。なお、塗布は2層を同時に塗布して、塗布後10℃で1分間保持した後50℃で20分間乾燥する方法で行った。乾燥後、感光層と反対の面上にバック面塗布液を647nmの光学濃度0.7となるように、その上にバック面保護層塗布液をバインダーの塗布量が1.8 g/m²となるように塗布した。この場合も塗布は前述の方法で行った。

【0168】(写真性能の評価) 647nmのKrレーザー感光計(最大出力500mW)で法線に対して30度の角度で感光材料を露光する以外は実施例1と同様の方法で行った。

【0169】(バック面の光学濃度の評価) 実施例1と同様にして25℃60%RHの条件下で10日間調湿した後の塗布試料と、さらに40℃70%RH条件下で3日間調湿した後の塗布試料を用いて評価した。

【0170】感光層と表面保護層を剥離した試料の光学濃度D₁からベースの光学濃度D₂を引いた値を生感材の

バックの光学濃度とした(処理前)。

【0171】また塗布試料を120℃で20秒間現像処理した後、感光層と表面保護層を剥離した試料の光学濃度D₂からベースの光学濃度D₀を、引いた値を処理感材のバックの光学濃度とした(処理後)。なお光学濃度は64*

* 7nmにおける値である。

【0172】(くっつきの評価) 実施例1と同様の方法で行った。評価結果を表2に示す。

【0173】

【表2】

表 2

試料No.	バック層塗布液 の溶媒	バック層バインダー (25℃60%RH 平衡含水率)	フレッシュ写真性			バック面の 光学濃度 処理前/後	くっつき	サーモ写真性			高温保存後のバック 面の光学濃度 処理前/後
			ガリ	最高濃度	感度			ガリ	最高濃度	感度	
301(比較例)	水	石灰処理チタ (12.4wt%)	0.22	3.1	100	0.67/0.28	C	0.57	3.1	100	0.45/0.19
302(比較例)	水	PVA (3.8wt%)	0.24	3.0	100	0.71/0.09	C	0.54	3.0	95	0.55/0.07
303(本発明)	水	LACSTAR3307B (0.6wt%)	0.18	3.0	110	0.70/0.05	A	0.25	2.9	95	0.68/0.05
304(本発明)	水	VONCOAT4280 (1.0wt%)	0.18	3.0	100	0.72/0.06	A	0.26	3.0	100	0.69/0.06
305(本発明)	水	FINETEX ESR75 (1.6wt%)	0.19	3.0	100	0.71/0.05	A	0.25	3.0	100	0.61/0.05
306(本発明)	水	HYDRAN AP10 (0.9wt%)	0.18	3.1	100	0.69/0.06	A	0.24	3.0	100	0.67/0.07
307(本発明)	水	タリ-MS120 (1.0wt%)	0.18	3.0	105	0.67/0.06	A	0.25	2.8	95	0.57/0.07
308(本発明)	水	G576 (0.8wt%)	0.19	3.1	110	0.70/0.05	A	0.25	2.9	95	0.57/0.05
309(本発明)	水	P-8 (0.8wt%)	0.19	3.0	100	0.72/0.08	A	0.26	3.0	100	0.68/0.07
310(本発明)	水	P-9 (1.1wt%)	0.19	3.1	100	0.71/0.05	A	0.23	2.9	95	0.64/0.05
311(本発明)	水	P-10 (0.9wt%)	0.18	3.0	100	0.70/0.06	A	0.25	3.0	100	0.68/0.06
312(本発明)	水/PP/PA=70/30	LACSTAR3307B (0.6wt%)	0.18	3.1	105	0.71/0.05	A	0.24	3.0	100	0.68/0.05
313(本発明)	水/PP/PA=50/50	LACSTAR3307B (0.6wt%)	0.18	3.0	100	0.72/0.07	A	0.26	2.9	95	0.70/0.06
314(本発明)	水/PP/PA=70/30	P-8 (0.8wt%)	0.19	3.0	100	0.69/0.06	A	0.25	3.0	100	0.66/0.05
315(本発明)	水/PP/PA=50/50	P-8 (0.8wt%)	0.18	3.0	100	0.68/0.05	A	0.26	3.0	95	0.68/0.06

PVA: ポリビニルアルコール (PVA205 (クラレ (株) 製))

P-8: スチレン/ブタジエン/アクリル酸=70/27/3 (wt%) のラテックス

P-9: スチレン/ブタジエン/アクリル酸=65/34/1 (wt%) のラテックス

P-10: メチルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート/アクリル酸=70/27/3 (wt%) のラテックス

【0174】表2より本発明の効果は明らかである。また、バック面に消色型の染料を用いた場合、本発明の感材では、保存による染料の劣化がなく、また処理前での光学濃度が高く、処理後において消色の進行がよいことがわかる。

【0175】

【発明の効果】本発明によれば、高湿雰囲気下で保持してもカブリが低く、かつ感材同士のくっつきがなく、感材の表面変化を防止することができる。また、環境、人体に有害でコスト上不利な有機溶剤を使用しないバック層の塗設が可能となる。